

Estructura electrónica de fotocatalizadores compuestos ZnO-TiO₂

José C. Conesa*

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, 28049 Madrid (España)

*jcconesa@icp.csc.es

Introducción

Recientes publicaciones han mostrado propiedades fotocatalíticas interesantes en sistemas basados en TiO₂ y ZnO. En unos casos hay presentes fases de ambos óxidos binarios en íntimo contacto [1] y en otros se tienen óxidos mixtos (titanatos de Zn) de distintas estequiometrías [2]; estos últimos, además, se han podido dopar con nitrógeno para obtener actividad con luz visible [3]. Las características electrónicas relevantes de estos sistemas (posición relativa de los niveles de ambas fases en el primero, estructura de bandas para los titanatos con o sin N) se conocen muy poco. Aquí se realiza un estudio teórico cuántico de estos materiales, usando para mayor exactitud funcionales híbridos (pues es sabido que la DFT estándar predice mal los bandgaps). Además se tienen en cuenta desarrollos teóricos recientes que permiten determinar *ab initio*, para semiconductores de gap alto, el coeficiente más adecuado de mezcla de intercambio HF [4, 5], y formular reglas para obtener con más exactitud el alineamiento de bandas que se establece a través de una interfaz [5, 6].

Metodología

La relajación inicial de las estructuras y los estudios de convergencia respecto del tamaño de las láminas usadas en la descripción de las interfaces se llevó a cabo con métodos DFT (funcional PBE, aumentado con un término de Hubbard $U=7.0$ eV para los electrones 3d del Zn) usando el programa VASP, que desarrolla las funciones electrónicas con ondas planas y describe los electrones internos con el método PAW. Cálculos con funcional híbrido (PBE0, con fracción α de mezcla de intercambio HF ajustable) se realizaron con el programa CRYSTAL09, que expande las funciones de onda como combinaciones de gaussianas centradas en los átomos; para el Zn se usó un potencial equivalente de core relativista (RECP) [7], para los demás átomos se trataron todos los electrones. El mismo programa se usó para calcular, mediante el método CPHF [8], la constante dieléctrica de alta frecuencia ϵ_∞ .

Resultados y Discusión

Como es sabido, es imposible obtener, con un único valor de α , valores correctos del bandgap para ambos óxidos ZnO (estructura wurtzita) y TiO₂ (anatasa). Mediante la relación $\alpha=1/\epsilon_\infty$ [4, 5] se determinaron para ellos los valores autoconsistentes $\alpha=28\%$ y 18.5% , que dan lugar a valores de bandgap $E_g=3.58$ y 3.66 eV respectivamente. Ambos son muy cercanos, con sólo un ligero exceso, a los valores experimentales para $T \rightarrow 0$ K (3.45 y 3.42 eV respectivamente), lo que muestra lo adecuado del método.

La interfaz ZnO-anatasa se modelizó con estructuras periódicas en láminas alternas, aprovechando la buena relación epitaxial entre sus respectivas caras neutras (110) y (001). Resulta suficiente incluir 5 capas Ti₂O₄ y 7 capas Zn₂O₂ (Fig. 1); la simetría del conjunto es tal que la celda unidad no tiene momento dipolar global normal a las láminas. Siguiendo el método dado en [5, 6] se obtiene la posición de las bandas de valencia y conducción de cada fase individual respecto del potencial electrostático promedio en un cálculo hecho con el valor de α adecuado, y tras determinar el perfil de dicho potencial en el modelo de láminas se obtiene la posición relativa de ambas bandas en un óxido respecto del otro, determinándose cómo se separan en la interfaz los electrones y huecos fotogenerados. Un resultado interesante es que, al parecer, se pueden atrapar los huecos, pero no los electrones, en estados bidimensionales localizados en la interfaz.

Por otro lado se modelizaron los óxidos mixtos ZnO-TiO₂. Se

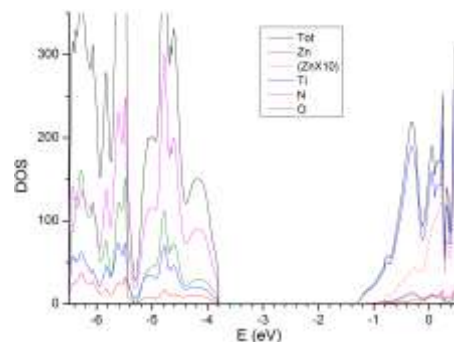


Fig. 2-Curvas de densidad de estados (total y proyectada sobre átomos) obtenidas con DFT (funcional híbrido) para una espinela ZnTi₂N₂O₂

observada experimentalmente). Se ha determinado también en los distintos casos el carácter Ti(3d) o Zn(4s) del borde inferior de la banda de conducción.

Finalmente se ha estudiado el efecto de introducir N en las posiciones aniónicas de los titanatos de Zn de tipo espinela (lo que se ha conseguido experimentalmente). Un punto importante es que, a diferencia del TiO₂, si la relación Zn:Ti es inferior a 2:1 ello no requiere formar vacantes aniónicas, sino que puede conseguirse aumentando la cantidad de Ti octaédrico, lo que estabiliza la estructura; los balances de energías totales indican que dopar con N estas espinelas será más fácil que hacerlo en TiO₂. En el límite podría tenerse una espinela directa de fórmula ZnTi₂O₂N₂; el cálculo con DFT híbrido de esta estructura con ordenación de los átomos de N en simetría cúbica indica para ella $E_g=2.5$ eV, donde la disminución del gap se debe a la presencia de estados centrados sobre N en la parte superior de la banda de valencia (Fig. 2). Cabe destacar que el borde inferior de la banda de conducción está formado por orbitales del Ti, no del Zn; puede pues esperarse para los electrones fotogenerados una química superficial semejante a la del TiO₂.

Importancia

Mediante modelización DFT con funcional híbrido puede obtenerse de forma fiable el esquema de niveles electrónicos tanto en composites ZnO-TiO₂ (analizando cómo se separan en la interfaz los electrones y huecos fotogenerados) como en titanatos de cinc. Se deduce además que éstos pueden ser dopados con nitrógeno más fácilmente que el TiO₂ para obtener fotoactividad con luz visible.

Referencias

1. Karunakaran, C. *et al.* *Mater. Res. Bull.* 46, 1586 (2011); Khalyavka, T.A. *et al.*, *Theor. Exp. Chem.* 45, 234 (2009); Wang H. *et al.*, *J. Molec. Catal. A* 287, 176 (2008).
2. Ismael, A.A., *Appl. Catal. B* 85, 33 (2008); Mayén-Hernández, S.A. *et al.*, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 91, 1454 (2007).
3. Grasset, F. *et al.* *Adv. Mater.* 17, 294 (2005); *ibid.* *Superlattices and Microstructures* 38, 300 (2005); Berthebaud, D. *et al.* *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7883; Hisatomi, T. *et al.* *Chem. Lett.* 36, 558 (2007); *ibid.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 81, 1647 (2008).
4. Marques, M.A.L. *et al.*, *Phys. Rev. B* 83, 035119 (2011).
5. Alaukas, A. *et al.* *Phys. Status Solidi B* 248, No. 4, 775 (2011).
6. Van de Walle, C.G. y Martin, R.M., *Phys. Rev. B* 35, 8154 (1987).
7. Stevens, W.J. *et al.*, *Can. J. Chem.* 70, 612 (1992).
8. Ferrero, M. *et al.*, *J. Chem. Phys.* 128, 014100 (2008); *ibid.* *J. Comput. Chem.* 29, 1450 (2008).

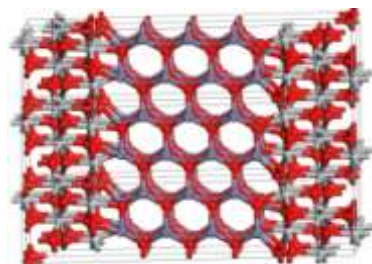


Fig. 1- Modelo en láminas para la interfaz anatasa-ZnO